

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年9月27日 (27.09.2001)

PCT

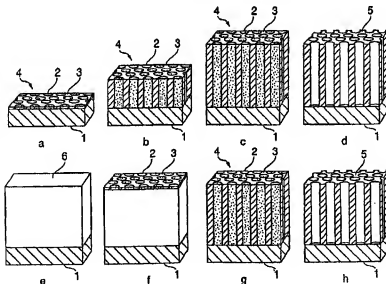
(10) 国際公開番号  
WO 01/71394 A1

- (51) 国際特許分類: G02B 1/10, G09F 9/00, B60J 1/00 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ); 近藤新二 (KON-DOH, Shinji) [JP/JP]. 尾山卓司 (OYAMA, Takuji) [JP/JP]. 米田貴重 (YONEDA, Takashige) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02234
- (22) 国際出願日: 2001年3月21日 (21.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 泉名 謙治. 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松町38番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-78351 2000年3月21日 (21.03.2000) JP (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続表有]

(54) Title: ANTIREFLECTION PRODUCT AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 反射防止物品とその製造方法



(57) Abstract: An antireflection product having on a substrate an optical thin film which is formed by removing columnar phases from a composite film consisting of many one-dimensionally grown columnar phases and matrix phases surrounding the former, and in which are formed many pores continuing from one surface to the other of the film, surrounded by walls consisting of the matrix phases, and one-dimensionally penetrating, characterized in that the refractive index of the optical thin film is lower than that of the substrate and between that of the matrix phases and one, whereby providing the antireflection product low in reflective index, high in film strength, and excellent in adhesiveness to the substrate; and a production method therefor.

[続表有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

本発明は、屈折率が低く、膜の強度が高く、基体との密着性にも優れる反射防止物品とその製造方法の提供を目的とする。

本発明は、一次的に成長した多数の柱状相とそれを取り囲むマトリックス相とからなる複合膜中から該柱状相が除去されて、膜の一方の表面から他方の表面まで連続する前記マトリックス相からなる壁で取り囲まれた一次的に貫通する多数の気孔が形成された光学薄膜を基体上に有する反射防止物品であって、該光学薄膜の屈折率は、前記基体の屈折率よりも小さく、かつ前記マトリックス相の屈折率と1との間の屈折率であることを特徴とする反射防止物品とその製造方法である。

## 明 細 書

## 反射防止物品とその製造方法

## 技術分野

本発明は、一次元的に貫通する気孔（以下、一次元貫通気孔ともいう）を持つ光学薄膜を有する反射防止物品に関する。本発明における光学薄膜は、ディスプレイの前面ガラス、車両の風防ガラス、建築物の窓ガラス、鏡、光学レンズ等に使用される反射防止膜などに好適で耐久性に優れる。

## 背景技術

パソコンやコンピュータのディスプレイにはガラスが用いられているが、通常のガラス表面のままでは画面に入射した光のうち数％が反射するため、蛍光灯や周りの風景が画面に映り込み、表示内容が見づらくなる問題があった。同様の現象は、額縁用ガラス、ショーウィンドウガラスなどの建築・建築用のガラスでも問題となる。

また、太陽電池、太陽熱温水器のカバーガラス、眼鏡、カメラ等の光学部材においては、それらの性能を最大限に引き出すために低反射性を有することが好ましい。

自動車、鉄道車両に用いられる風防ガラスには、高い透過性能と、夜間走行時における反射やギラツキ等を減じて安全運行を助けるために低反射性能を有することが好ましい。ガラスのみならずプラスチックなどにおいても高い透過性能と低反射性能を併せ持つ材料が広い分野で必要とされている。ところで、車両の風防ガラスのように比較的過酷な環境下で使用される場合には低反射性能のみならず、その性能を長く維持する耐久性なども同時に要求される。

従来、表面の反射を抑えて高透光性のガラスやプラスチックを得るために、ガラスやプラスチックの表面に低反射性を有する膜（例えば、単層の低屈折率膜または低屈折率層と高屈折率層を交互に積層した光学多層膜の表面コーティング）により、光干渉を用いて反射防止処理を施すことが行われてきた。

可視光の広い波長範囲で反射率を小さくするためには後者の光学多層膜が望

ましいが、この方法では組成の異なる膜を2層または3層以上積層する必要があった。また、単層の膜で低屈折率とするためには、ガラスやプラスチックよりも低屈折率であり、かつ耐摩耗性、耐薬品性または耐湿性に優れた高耐久性の材料を選ぶ必要がある。しかし、従来これらの性能を同時に満たしうる材料は存在しなかった。

例えば、通常よく用いられるソーダライムガラス（屈折率1.52）よりも低屈折率の材料としては、 $MgF_2$ （屈折率1.22）や $Al_2F_3$ （屈折率1.36）等があるが、いずれのフッ化物も $SiO_2$ 等の酸化物材料と比べて耐湿性、耐酸化性の点で劣り、耐久性が要求されるガラス表面へのコーティング材料としてはあまり使用されていない。

また、無機膜以外にも、アクリル系の共重合体を架橋材とともに硬化した硬化被膜を下地層とし、含フッ素脂肪族環構造を有する重合体膜（特開平2-019801号公報）を形成して得られる低反射多層膜が検討されている（特開平5-254073号公報）。この多層膜は、基材がプラスチックの場合は基材との密着性等に問題はないが、基材がガラスの場合充分な密着強度が得られない。

一方、酸化物などの膜をガラスやプラスチックなどの表面に密着性良く形成する技術は従来から存在する。例えば、 $SiO_2$ （緻密体の屈折率1.44～1.47）をスパッタ法やゾル・ゲル法で前記基板上に密着性良く形成できる。

しかし、前記方法で形成される膜は緻密な膜であり、屈折率が基材のガラスとあまり違わないため（例えばソーダライムガラスの屈折率は1.52）、低反射性能は実用上十分でない。そこで、何らかの方法で $SiO_2$ などの膜中に光の波長よりも充分に小さな気孔を導入し膜の屈折率を低下させる試みが行われてきた。

光の波長と同程度かそれよりも小さな気孔を膜中に導入して低屈折率膜を得る方法がいくつか提案されている。例えば、ホウケイ酸ガラス基材をスピノーダル分解させた後に、フッ化アンモニウムのフッ化水素酸溶液と硝酸溶液の混合液でエッチングし、表面付近のみ多孔化することにより、低屈折率層を設け

る方法(J. Opt. Soc. Amer., 66, 515 (1976))が知られているが、この場合、使える基材がホウケイ酸ガラスに限られる。

また、別の方法として、シリカやアルミナなどの微粉末を含むセラミックスラリーを調製し、スラリーをディップ法やドクターブレード法などでガラスやプラスチックの表面に塗布した後に加熱、乾燥または焼結して多孔質無機膜を形成する方法が知られている。しかし、低屈折率化するために気孔率を増加させると、膜そのものの強度、および膜と基板との密着強度が低くなる、という特性上相矛盾する問題が生じる場合が多かった。

本発明は、従来技術が有する前述の欠点を解消し、屈折率が低く、膜の強度が高く、基体との密着性にも優れる反射防止物品の提供を目的とする。

本発明はまた、基体の制約なく、前記反射防止物品を製造できる反射防止物品の製造方法を提供する。

#### 発明の開示

本発明は、基体上に、一次的に成長した多数の柱状相と、それを取り囲むマトリックス相とからなる複合膜中の、一次的に成長した柱状相を除去することにより形成された、膜の一方の表面から他方の表面まで連続する壁で取り囲まれた一次的に貫通する多数の気孔を有する光学薄膜が形成された反射防止物品であって、該光学薄膜の屈折率は、前記基体の屈折率よりも小さく、かつ該光学薄膜を構成する材料の屈折率と1との間の屈折率であることを特徴とする反射防止物品を提供する。

本発明における屈折率は、波長550nmにおける屈折率の意である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の光学薄膜を形成する手順を示す模式図である。

#### 符号の説明

- 1：基体
- 2：柱状相

- 3:マトリックス相
- 4:複合膜
- 5:光学薄膜
- 6:アモルファス前駆体膜

発明を実施するための最良の形態

本発明における光学薄膜は、膜の一方の表面から他方の表面まで連続する壁で取り囲まれた一次元的に貫通する多数の気孔を有する光学薄膜であって、マトリックス相、すなわち該光学薄膜を構成する材料（緻密質体）の屈折率の値と1との間の屈折率を有し、その気孔率に応じた屈折率を有する。

気孔率を $R$ 、マトリックス相（緻密質体）の屈折率を $n$ とすると、空気の屈折率が1であることから、一次元貫通気孔を有する光学薄膜の屈折率 $N$ は $N = n \times (1 - R) + 1 \times R$ 、でおおよそ表すことができる。

本発明においては、反射防止性能付与の観点から、光学薄膜の屈折率が基体の屈折率より小さくなるようにする。

前記光学薄膜の膜厚は60～200nmであることが好ましい。60nm未満では十分な低反射特性が得られにくく、膜の強度が充分でない傾向にある。また、200nm超では広い波長域での低反射特性が得られにくく、膜の剥離が起こりやすい。例えば、50nmの膜厚では可視光領域での低反射特性が充分でなく、膜の強度が充分でなく、また、250nmの膜厚では、広い範囲では反射が抑えられず、エッチング後の乾燥工程で部分的に剥離を起こす場合があった。

本発明においては、前記気孔の平均孔径（ $r$ ）と前記壁の平均厚さ（ $d$ ）との比（ $d/r$ ）が0.1～0.3であることが好ましい。0.1未満では膜の強度が低下し、0.3超では十分な低反射特性が得られにくい。

本発明の光学薄膜は、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物およびフッ化物からなる群から選ばれた1種以上からなり、用途に応じて選択されるが、耐久性、強度、化学的安定性、形成しやすさ等の観点から酸化物が最も好ましい。

一次元貫通気孔の平均孔径は1～500nmであることが好ましい。1nm

未満では、一次元的に伸びる相が連続性を欠き、後述のエッチング後に取り除かれずマトリックス相中に残存することが多くなる。取り除かれるべき相が残存すると、金属的な反射が起きる、着色するなどの不具合が生じる場合が多い。

また、平均孔径が500nm超では、エッチング後に大きな孔（直径500～1000nm程度）が存在することが多く、ヘイズ（大きな孔による光散乱で膜が乳白色に濁ること）が発生する。平均孔径は特に1～100nmであることが好ましい。

本発明によれば、材料および気孔率を適宜に選択することにより、耐久性および低屈折率の両方を併せ持つ膜が得られ、光学薄膜1層のみが基体上に形成された反射防止物品を提供することもできる。

例えば、「耐久性は高いが、屈折率が充分低くない」というような材料、例えば、チタニア、シリカ、アルミナ、ジルコニア、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニッケル、インジウムスズ酸化物（ITO）等の材料を用いて光学薄膜を形成すれば、1層のみで耐久性および低屈折率の両方を満足できる。

また、本発明における光学薄膜と他の膜とを組み合わせると多層膜を形成することもできる。例えば、多層の反射防止膜、多層の熱線反射膜、多層の導電膜等の多層膜のうちの1層として前記光学薄膜を用いることができる。

多層の反射防止膜としては、反射防止をしたい光の波長を $\lambda$ として、1）基体側より、高屈折率層－低屈折率層を光学厚さ $\lambda/2 - \lambda/4$ （または $\lambda/4 - \lambda/4$ ）で形成した2層の反射防止膜、2）基体側より、中屈折率層－高屈折率層－低屈折率層を光学厚さ $\lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4$ で形成した3層の反射防止膜、3）基体側より、低屈折率層－中屈折率層－高屈折率層－低屈折率層を光学厚さ $\lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/2 - \lambda/4$ で形成した4層の反射防止膜、等が典型的な例として知られている。前記光学薄膜は、これら多層反射防止膜の低屈折率層として好適である。

また、基体／光吸収膜／低屈折率膜、という2層の光吸収性反射防止体も知られている（特開平9-156964号公報、特開平10-96801号公報

等参照)。該光吸収性反射防止体の低屈折率膜にも前記光学薄膜を使用できる

本発明の反射防止物品においては、前記光学薄膜の膜側からの入射光に対する反射率（膜側とは反対側の面による反射を除いた膜側表面のみの反射率、以下、膜面反射率ともいう）が、 $15^\circ$ 入射光の場合に光学薄膜がない基体（ブランク）の反射率に対して40%以上（特に60%以上）低減されていることが好ましい。また、前記光学薄膜を有する多層膜が形成された物品については、光学薄膜の膜側からの $15^\circ$ 入射光に対する反射スペクトル（膜側とは反対側の面による反射を除いた膜側表面のみの反射スペクトル）を測定して、波長領域が400～700nmは反射率が1%以下であることが好ましい。また、光学薄膜付きガラスが別のガラスと中間膜を介して合わせられた合わせガラスについては、 $60^\circ$ 入射光の膜面反射率が、光学薄膜がないとき（ブランク）の反射率に対して40%以上低減されていることが好ましい。

また、本発明における光学薄膜を本発明の反射防止物品の最外層（最表面）に用い、材料を選択すると別の機能も発現する。例えば、酸化ケイ素からなる光学薄膜を用いれば、水に対する接触角を $5^\circ$ 以下にでき（親水性が発現し）、低反射性と併せて防曇機能も有する。また、酸化チタン（特にアナターゼ結晶相および／またはルチル結晶相を含む酸化チタン）からなる光学薄膜を用いれば、光触媒活性による自浄作用や親水性が発現する。

また、本発明の反射防止物品の最外層（最表面）に酸化ケイ素からなる前記光学薄膜を設け、該光学薄膜の直下に酸化チタン層（特にアナターゼ結晶相および／またはルチル結晶相を含む酸化チタン層）を設けた構成とすることで、親水性が持続し、防曇機能を有する反射防止物品が得られる。

次に、光学薄膜の製造方法について述べる。

本発明においてはマトリックス相が光学薄膜を構成する材料となり、該マトリックス相は緻密質体である。本発明における光学薄膜は、例えば、二段階のプロセスで形成される。すなわち、第一段階では、一次的に成長した多数の柱状相と、それを取り囲むマトリックス相とからなる複合膜を形成し、次に、第二段階で、その複合膜中の一次的に成長した柱状相をエッチングで除去し



、マトリックス相のみを残留させる。

第一段階において複合膜を形成する方法としては、一次元的に成長した柱状相とそれを取り囲むマトリックス相とからなる複合膜を物理的成膜法により直接形成する方法（以下、複合膜の第一形成方法ともいう）と、まずアモルファス前駆体膜を基体上に形成し、つぎに熱処理によって共晶反応を起こし、これにより一次元的に成長した柱状相とそれを取り囲むマトリックス相とからなる複合膜を形成する方法（以下、複合膜の第二形成方法ともいう）、とが挙げられる。

図1は、光学薄膜を形成する手順を示す模式図である。図中、a～dは、複合膜の第一形成方法を用いて、本発明の光学薄膜を形成する手順を示す。aは基体1上に物理的成膜法により柱状相2とマトリックス相3とからなる複合膜4を形成した状態（初期）、bは同様に複合膜4を形成した状態（中期）、cは複合膜4の形成が終了した状態、dは選択エッチングにより一次元的に成長した柱状相2を除去し、光学薄膜5が形成された状態、をそれぞれ示す。

また、e～hは、複合膜の第二形成方法を用いて光学薄膜を形成する手順を示す。eは遷移金属を含むアモルファス前駆体膜6を基体1上に形成した状態、fは熱処理によって膜表面に共晶組織が形成された状態、gは表面からの酸素拡散によって共晶反応界面が膜・基板界面まで移動し、最終的に一次元的に成長した柱状相（遷移金属酸化物結晶）2とそれを取り囲むマトリックス相3とからなる共晶組織が形成され、複合膜4ができた状態、hは選択エッチングにより一次元的に成長した柱状相2を除去し、光学薄膜5が形成された状態、をそれぞれ示す。

以下、光学薄膜形成の「第一段階」について述べる。

まず、「複合膜の第一形成方法」を用いた場合を以下に述べる。

複合膜の第一形成方法において、複合膜を形成する物理的成膜法としては、スパッタ法、蒸着法、CVD法、レーザーアブレーション法、分子線エピタキシー法などが挙げられる。このなかでもスパッタ法は、緻密な膜を得やすいこと、基体との密着性が高い膜が得られることに加えて量産性や大面積成膜性に優れており、特に好ましい。

複合膜の第一形成方法によって複合膜を作製する場合、柱状相とマトリックス相の材料の組み合わせとしては、柱状相の材料とマトリックス相の材料が成膜時に相分離を起こす組み合わせであればよい。本発明においては、柱状相をエッチング後の細孔部分に、柱状相を取り囲むマトリックス相を残留相として利用するため、柱状相の材料としては、柱状に成長しやすい金属であって、酸・アルカリ等に容易に溶解し、マトリックス相の材料との結合エネルギーが小さく還元されやすい金属または合金が好ましい。

柱状相の材料の例としては、実用的にはスパッタ時の取り扱いの容易さを考慮し、3d遷移金属（V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Znなど）、3d遷移金属を含む合金、アルカリ土類金属（Mgなど）およびアルカリ土類金属を含む合金からなる群から選ばれる1種以上が挙げられる。その他、Al、In、SnおよびPbなども利用できる。

残留相として利用するマトリックス相の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ムライト、コーディエライト、スピネル、ゼオライト、フォスフェイトなどの酸化物、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ホウ素（ $B_4C$ ）などの炭化物、ホウ化チタン、ホウ化ジルコニウム、炭化ホウ素などのホウ化物、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ジルコニウムなどの窒化物、フッ化マグネシウム、フッ化アルミニウムなどのフッ化物、から選ばれる1種以上が挙げられる。また、許容される屈折率の範囲において前記材料に少量のドーパントが含まれていてもよい。

複合膜の第一形成方法においては、柱状相とマトリックス相の材料の混合比および成膜条件を制御することにより、一次的に成長した柱状相のまわりをマトリックス相が取り囲んだ微細組織が形成される。例えばスパッタ法で複合膜を形成する場合、成長する柱状相の平均直径は、柱状相とマトリックス相の体積分率および成膜条件（スパッタ時のArガス圧および基板温度等）によって変化することが確認されている。

一次元貫通気孔の直径は一次的に成長する柱状相の直径にほぼ一致するため、エッチング後に最終的に得られる光学薄膜の一次元貫通気孔の平均孔径は、柱状相とマトリックス相の材料の混合比および成膜条件（スパッタ時のAr

ガス圧や基板温度等)によって変えることができる。例えば、 $\text{Co-SiO}_2$ 系については、基板加熱をしない場合、 $2\text{Pa}$ の $\text{Ar}$ ガス圧で成膜した膜中の $\text{Co}$ の粒径が $8\text{nm}$ であるのに対して、 $8\text{Pa}$ の $\text{Ar}$ ガス圧で成膜した場合は $\text{Co}$ の粒径が約 $40\text{nm}$ になることが確認されている。

複合膜の第一形成方法としてスパッタ法を用いて反射防止物品を製造する例を以下に述べる。

本発明は、柱状相を形成する材料とマトリックス相を形成する材料とからなるターゲットをスパッタして、一次元的に成長した多数の柱状相とそれを取り囲むマトリックス相とからなる複合膜を基体上に形成した後に、該柱状相を除く、膜の一方の表面から他方の表面まで連続する前記マトリックス相からなる壁で取り囲まれた一次元的に貫通する多数の気孔を有する光学薄膜を形成する反射防止物品の製造方法であって、該光学薄膜の屈折率を、前記基体の屈折率よりも小さく、かつ該光学薄膜を構成する材料の屈折率と1との間の屈折率とすることを特徴とする反射防止物品の製造方法を提供する。

前記ターゲットとしては、1)柱状相を形成する材料の粉末とマトリックス相を形成する材料の粉末とを混合して成形して得られるターゲット、2)柱状相を形成する材料からなるターゲットの上に、マトリックス相を形成する材料からなる数mm程度の大きさの小片を多数配置した複合ターゲット、3)マトリックス相を形成する材料からなるターゲットの上に、柱状相を形成する材料からなる数mm程度の大きさの小片を多数配置した複合ターゲット、などが挙げられる。

本発明においては、ターゲットとして、マトリックス相を形成する材料が $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ または $\text{MgF}_2$ であるターゲットを用いることが好ましく、また、柱状相を形成する材料が $\text{Co}$ であるターゲットを用いることが好ましい。

前述の孔の平均孔径( $r$ )と前記壁の平均厚さ( $d$ )との比( $d/r$ )が $0.1 \sim 0.3$ である光学薄膜を得る上では、柱状相を形成する材料とマトリックス相を形成する材料とからなるターゲットであって、該柱状相を形成する材料のターゲット表面上の面積のターゲット表面上の全面積に対する割合が $0.1$

55～0.75であるターゲットを用いることが好ましい。柱状相を形成する材料のターゲット表面上の面積を $v_p$ 、マトリックス相を形成する材料のターゲット表面上の面積を $v_m$ とすれば、前記割合は $v_p / (v_p + v_m)$ で表される。前記割合が0.55未満では一次元的な柱状構造が得られにくく、また、0.75超では得られる膜の強度が低下する。前記ターゲットは、例えば、1) 柱状相を形成する材料の粉末の割合が全体に対する体積比で0.55～0.75となるように両粉末を混合し成形して得る、または2) 柱状相を形成する材料からなるターゲットの上に、 $v_p / (v_p + v_m)$ が0.55～0.75となるようにマトリックス相を形成する材料からなる小片を配置して得る。

Co-TiO<sub>2</sub>系複合膜の成膜において、 $v_p / (v_p + v_m)$ が0.8のターゲットを用いた場合では、得られる膜の機械強度が低いため、エッチング後の乾燥で膜が収縮破壊する場合があります、また、膜の剥離によるヘーズが発生しやすかった。また、 $v_p / (v_p + v_m)$ が0.5のターゲットを用いた場合では、エッチング後も膜中にCo（着色した部分）が残留することがあった。

次に、「複合膜の第二形成方法」を用いた場合を以下に述べる。

複合膜の第二形成方法において、アモルファス前駆体膜を形成する方法としては、スパッタ法、蒸着法、CVD法、レーザーアブレーション法、分子線エビタキシー法などの物理的成膜法や、ゾル・ゲル法、スプレーパイロリシス法、塗布法などの溶液法、さらに、メッキ法などが利用できる。なかでもスパッタ法は緻密な膜を得やすいこと、基体との密着性が高い膜が得られることに加えて量産性や大面積成膜性に優れており、特に好ましい。

スパッタ法によってアモルファス前駆体膜を形成する場合、例えば、柱状相を形成する材料とマトリックス相を形成する材料とからなるターゲットを用いる。該ターゲットは、例えば、柱状相を形成する材料の粉末とマトリックス相を形成する材料の粉末とを混合して得られる。より具体的には、柱状相を形成する材料がFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>からなるターゲット、また、マトリックス相を形成する材料がTiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>またはMgF<sub>2</sub>からなるターゲットが挙げられる。

Fe-Si-O系のアモルファス前駆体膜を形成する場合、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粉末と

SiO<sub>2</sub>粉末を混合したものをターゲットとして使用できる。

複合膜の第二形成方法において、最初に形成されるアモルファス前駆体膜に含まれる元素の組み合わせとしては、遷移金属元素とそれ以外の金属元素および酸素がある。遷移金属元素の例としては、熱処理後に、膜中に含まれる他の金属元素と分離して別々の化合物相となるものであればよく、熱処理時の取り扱いの容易さの観点から、3d遷移金属元素(V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Znなど)、3d遷移金属元素を含む合金、および希土類元素(Ce、Nd、Sm、Erなど)からなる群から選ばれる1種以上が挙げられる。

遷移金属元素以外の金属元素としては、続いて行われる熱処理時に遷移金属元素と反応しないものであればよい。遷移金属元素以外の金属元素は熱処理時に柱状相(遷移金属化合物針状結晶)を取り囲むマトリックス相となりエッチング後に一次元貫通気孔を持つ膜を構成する成分となるため、膜の利用目的によって選ばれる。遷移金属元素以外の金属元素としては、例えば、Si、Al、Mg、Zr、Sn、Inなどが挙げられる。

アモルファス前駆体膜をスパッタ成膜する場合、後に行われる加熱処理によって一次的に成長する柱状相の直径は、スパッタ時のArガス圧により変化する。例えばFe-Si-O系の膜の場合、2PaのArガス圧で成膜した膜を600℃で熱処理すると約4nmの直径のヘマタイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が析出するが、8PaのArガス圧で成膜した場合、同様の処理を行うと直径約20nmのヘマタイトが析出する。一次元貫通気孔の直径は一次的に成長する柱状相の直径にほぼ一致するため、エッチング後に最終的に得られる光学薄膜における一次元貫通気孔の平均孔径は成膜条件(スパッタ時のArガス圧)によって制御できる。

複合膜の第二形成方法においては、遷移金属元素とそれ以外の金属元素および酸素を含むアモルファス前駆体膜を加熱処理して、遷移金属酸化物とそれ以外の金属酸化物が分離析出する、共晶分解反応を起こさせる。アモルファス相からの二相析出は同時に、しかも膜表面から起こることが重要である。加熱するときの処理条件としては共晶分解反応が起こる条件であればよい。すなわち

、温度は、共晶分解反応が起こる温度でなおかつ反応が十分な速度で進行する温度であればよい。具体的には400～650℃程度の温度が好ましい。

共晶分解反応を引き起こすためには遷移金属の価数を変化させる必要がある。この方法としてアモルファス前駆体膜を酸化性の雰囲気で処理する方法と還元性の雰囲気で処理する方法の2つがある。酸化物の共晶反応の場合、還元雰囲気処理すると均一な共晶組織が形成されない場合がある。この場合には酸化雰囲気下で熱処理することにより均一な共晶組織を形成できる。

複合膜の第二形成法において、基体上にFe-Si-O系のアモルファス膜を形成する場合、一次的に成長した酸化鉄結晶を得る観点からは、柱状相を形成する材料が $\text{Fe}_3\text{O}_4$ （マグネタイト）からなり、かつマトリックス相を形成する材料が $\text{SiO}_2$ （シリカ）からなるターゲットを用いてスパッタ法で成膜することが好ましい。

以下、光学薄膜形成の「第二段階」について述べる。

第二段階では、第一段階で形成された複合膜から、一次的に伸びた柱状相のみを酸やアルカリを用いて選択的にエッチングし、取り除く。エッチング処理で用いる酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、シュウ酸、酢酸などが挙げられる。例えば、複合膜の第一形成方法により得られた金属 $\text{Co} \cdot \text{SiO}_2$ 複合膜から金属 $\text{Co}$ を取り除くには0.1mol/Lの硝酸水溶液で数分間処理するだけで金属 $\text{Co}$ のみを完全に除去できる。

また、複合膜の第二形成方法によって形成されたFe-Si-O系の複合膜の場合、一次的に伸びたヘマタイトは塩酸水溶液に可溶であるのに対して、 $\text{SiO}_2$ は同溶液に不溶であるため、約6mol/Lの塩酸水溶液に膜を浸漬することにより選択エッチングできる。

本発明の光学薄膜を形成する基体としては、特に限定されない。

1) 複合膜の第一形成方法を用いる場合は、ガラス、セラミックス（サファイア（アルミナ単結晶）等も含む）、金属、プラスチック等の、基板またはフィルムを使用できる。

2) 複合膜の第二形成方法を用いる場合は、ガラス、セラミックス（サファイア（アルミナ単結晶）等も含む）、耐熱金属（例えばFe、Ni、Cr、V

などからなるステンレス鋼やハステロイなどの耐酸化性の合金)等の、基板またはフィルムを使用できる。

本発明の作用効果が特に顕著に発現されることから、基体としては透明基体(例えば、ガラス基体、単結晶基体、フィルム基体)が好ましく、特にガラス基体が好ましい。基体の屈折率は1.5~1.7であることが好ましい。

本発明の反射防止物品は、ディスプレイの前面ガラス(CRTパネルなど)、自動車用窓ガラス(車両の風防ガラスなど)、建築用窓ガラス、機械装置用ガラス(業務用冷蔵庫のドアのガラスなど)、鏡、光学レンズに好適である。

本発明における光学薄膜は膜表面から連続する気孔が膜内部まで存在することから、比較的大きな気孔率を持つ膜となっている。気孔は光の波長に比べて充分小さいことから光を散乱することはなく、光学的には緻密質体の屈折率と空気の屈折率(屈折率1.00)の間の屈折率を持つ膜となる。

さらに、光学薄膜は一次元貫通気孔のまわりを連続したマトリックス相が取り囲んでいるため、同じ材料および気孔率であれば、従来からある多孔質無機膜に比べて原理的に膜強度が大きく、基体との密着性も良い。膜強度が大きいのは、従来の多孔質無機膜がセラミック粒子を焼結などで緩く結合したものであるのに対して、本発明の膜では一次元貫通気孔を取り囲むマトリックスが完全に連続した一体成形物であることによる。

また、基体との密着性についても、第一段階の複合膜(第二形成方法によるアモルファス前駆体膜を含めて)をスパッタ法等で形成すれば特に密着性の高い膜が得られる。また、従来の多孔質無機膜は、屈折率を下げるため膜の気孔率を増加させると、膜そのものの強度、および、膜と基板との密着強度が低くなる、特性上相矛盾する問題が生じる場合が多かったが、本発明における光学薄膜では、低い屈折率を有しつつ、膜の強度と、基体との密着性を、両方とも高くすることができ、低屈折率および高耐久性を併せ持つ。

#### 実施例

##### (実施例1)

複合膜の第一形成方法を用いて、厚さ1.2mmのシリカガラス(石英)基板上に金属CoとTiO<sub>2</sub>の2相からなる薄膜を形成した。スパッタに際して

は、直径約15cmの金属Coターゲット上に5mm角のTiO<sub>2</sub>結晶(ルチル型)を置いた複合ターゲットを用いた。金属Coターゲットのターゲット表面の全面積に対する割合は7/10とした。

真空槽を $5 \times 10^{-4}$  Paまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2 Paになるように流量調節し600 Wの高周波入力によりプラズマを発生させた。成膜速度は約0.25 nm/secであり、成膜時には基板を約200℃に加熱した。このようにして形成した膜厚120 nmのCo-TiO<sub>2</sub>複合膜をTEM(透過型電子顕微鏡)で観察したところ、平均粒径約8 nmのCo結晶粒子が柱状に成長しており、粒界にアモルファスのTiO<sub>2</sub>が析出していた。

第二段階として、上記の方法で作製したCo-TiO<sub>2</sub>複合膜を0.1 mol/Lの硝酸水溶液に5分間浸漬してCo粒子を溶解除去したところ、Co粒子がほぼ溶出し透明な膜が残留した。平均孔径は約8 nmであった。Co-TiO<sub>2</sub>複合膜からCoの柱状層を取り除いた後の膜をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察したところ、ところどころに直径数十nm程度の粒子状の物質が載っている以外は際だったコントラストは見られず、均一な膜であった。また、膜断面方向からの写真では基板上に縦方向の構造を持った膜が、基板と隙間なく密着して残存していた。

以上のようにして形成された光学薄膜の気孔率をN<sub>2</sub>ガスの等温吸脱着特性から見積もったところ、約73%であった。なお、測定は以下のようにして行った。厚さ0.1 mmの石英ガラス基板の両面に前記の光学薄膜(膜厚1 μm)を成膜した試料を準備し、自動比表面積測定装置(Quantachrome社製「Autosorb-1」)を用いて、液体窒素温度での窒素ガスの等温吸脱着特性を測定し、吸着量から求めた細孔容積と、膜厚などから気孔率を求めた。

また、上述の光学薄膜を形成したシリカガラス板の光学薄膜形成面と、膜をつけていないシリカガラス板に関して、通常の反射スペクトル測定器により反射角15°で測定した。反射スペクトルの測定に際しては、膜形成面とは反対側のガラス面をサンドペーパーを用いて粗面とし、さらに、黒色ペイントを塗



布して、膜面側の反射（以下、膜面反射という）のみを計測した。光学薄膜が形成されたシリカガラス板では波長 550 nm での反射率が約 0.28% であり、ブランクのガラス（4.2%）に比べて低反射化されていた（93%の反射率低減効果があった）。550 nm 付近の最低反射率から見積もった屈折率は約 1.30 であり、緻密質の  $\text{TiO}_2$  膜の屈折率（約 2.5）に比べて著しく小さくなっていた。なお、光学薄膜の屈折率（ $n_f$ ）の見積もりは、 $n_f > (n_s)^{1/2}$  のときは  $n_f = (n_s)^{1/2} \times [1 + (R_m)^{1/2}]^{1/2} / [1 - (R_m)^{1/2}]^{1/2}$ 、また  $n_f \leq (n_s)^{1/2}$  のときは  $n_f = (n_s)^{1/2} \times [1 - (R_m)^{1/2}]^{1/2} / [1 + (R_m)^{1/2}]^{1/2}$  という式（ $n_s$  は基体の屈折率、 $R_m$  は 550 nm 付近の最低反射率）により行った。

表 1 に、基体の屈折率、マトリックス相の屈折率、光学薄膜の屈折率、平均孔径（ $r$ ）と前記壁の平均厚さ（ $d$ ）との比（ $d/r$ ）、気孔率（%）、前述の反射角  $15^\circ$  で測定したときの反射低減効果（%）を示す。以下の実施例についても同様に示す。ただし、実施例 9、10、12、13 については反射防止性能について別の評価をした。

上述の光学薄膜（膜厚 120 nm の一次元貫通気孔を有する  $\text{TiO}_2$  膜）の耐久性を、テーパー耐摩耗性試験により調べたところ、100 回転しても透過率等に変化は見られなかった。なお、テーパー耐摩耗性試験は、市販の CS10 型テーパー型摩耗輪と JIS R6252 に規定する AA180 番の研磨紙と同等の品質の研磨紙を用い、500 g の荷重をかけ、60 rpm で 100 回転して膜を摩耗させることにより行った。以下の例におけるテーパー耐摩耗性試験も同様である。

#### （実施例 2）

厚さ 1.2 mm のソーダライムガラス基板上に、次のようにして、 $\text{Co-SiO}_2$  複合膜を形成した。スパッタに際して、直径約 15 cm の金属コターゲットの上に 0.5 mm 角の  $\text{SiO}_2$  ガラスチップを、Co と  $\text{SiO}_2$  ガラスの面積比で 70 : 30 になるように置いた複合ターゲットを用いた。その他のスパッタ条件は実施例 1 とほぼ同じ条件で製膜を行った。このようにして形成した  $\text{Co-SiO}_2$  複合膜内部の構造は、実施例 1 で得られた膜の構造によく似

ており、Co結晶粒子の柱状相のまわりをアモルファスの $\text{SiO}_2$ マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo結晶の平均粒径が約10nmであった。

上記の方法で形成した膜厚約120nmの試料を実施例1と同様に硝酸水溶液でエッチングしたところ、Co柱状相がほぼ溶出し粒界の $\text{SiO}_2$ マトリックス相が残留した。平均孔径は約10nmであった。可視光域での最低反射率は0.07%であり反射防止膜として使用できる。この光学薄膜の耐久性を、実施例1と同様のテーパー耐摩耗性試験により調べたところ、試験後にも透過率等に変化は見られなかった。

次に、得られた膜の表面に直径約1mmの純水の水滴を滴下して接触角を測定したところ約5°であった。また、得られた $\text{SiO}_2$ 膜付きガラス基板を冷蔵庫に入れ1時間保持し5℃程度に冷やした後に、取り出して呼吸を吹きかけたところ、膜のある部分には曇が生じないのに対して、膜のないガラス表面には微小な水滴が付着して曇が生じ不透明になった。

#### (実施例3)

厚さ5mmのサファイア（アルミナ単結晶）基板上に、実施例1と同様にし、一次元貫通気孔を持つ $\text{TiO}_2$ 膜を約120nm形成した。可視光域での最低反射率は0.01%となり、極めて優れた反射防止性能が得られた。

この光学薄膜の耐久性を、実施例1と同様のテーパー耐摩耗性試験により調べたところ、試験後に透過率等に変化は見られなかった。

#### (実施例4)

厚さ1.8mmのポリエチレンフィルムシート上に、実施例3と同様にして、一次元貫通気孔を持つ $\text{SiO}_2$ 膜を約120nm形成した。可視光域での最低反射率は0.07%となり、極めて優れた反射防止性能が得られた。

#### (実施例5)

厚さ1.2mmのソーダライムガラス基板上に、次のようにして、 $\text{Co-ZrO}_2$ 複合膜を形成した。スパッタに際して、直径約15cmの金属Coターゲットの上に0.5mm角の $\text{ZrO}_2$ チップを、Coと $\text{ZrO}_2$ の面積比で60:40になるように置いた複合ターゲットを用いた。その他のスパッタ条件は

実施例 1 とほぼ同じ条件で製膜を行った。このようにして形成した  $\text{Co-ZrO}_2$  複合膜内部の構造は、実施例 1 で得られた膜の構造によく似ており、 $\text{Co}$  結晶粒子の柱状相のまわりをアモルファスの  $\text{ZrO}_2$  マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合には  $\text{Co}$  結晶の平均粒径が約 7 nm であった。

上記の方法で形成した膜厚約 120 nm の試料を実施例 1 と同様に酸処理したところ、 $\text{Co}$  柱状相がほぼ溶出し粒界の  $\text{ZrO}_2$  マトリックス相が残留した。平均孔径は約 7 nm であった。この光学薄膜の耐久性を、実施例 1 と同様のテーパー耐摩耗性試験により調べたところ、試験後に透過率等に変化は見られなかった。

(実施例 6)

厚さ 1.2 mm のソーダライムガラス基板上に、次のようにして、 $\text{Co-Si}_3\text{N}_4$  複合膜を形成した。スパッタに際して、直径約 15 cm の金属  $\text{Co}$  ターゲットの上に 0.5 mm 角の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  チップを、 $\text{Co}$  と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の面積比で 60 : 40 になるように置いた複合ターゲットを用いた。その他のスパッタ条件は実施例 1 とほぼ同じ条件で製膜を行った。

このようにして形成した  $\text{Co-Si}_3\text{N}_4$  複合膜内部の構造は、実施例 1 で得られた膜の構造によく似ており、 $\text{Co}$  結晶粒子の柱状相のまわりをアモルファスの  $\text{Si}_3\text{N}_4$  マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合には  $\text{Co}$  結晶の平均粒径が約 6 nm であった。

上記の方法で形成した膜厚約 120 nm の試料を硝酸水溶液に浸漬して  $\text{Co}$  粒子を溶解除去した。実施例 1 と同様に、 $\text{Co}$  柱状相がほぼ溶出し粒界の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  マトリックス相が残留した。平均孔径は約 6 nm であった。この光学薄膜の耐久性を、実施例 1 と同様のテーパー耐摩耗性試験により調べたところ、試験後に透過率等に変化は見られなかった。

(実施例 7)

厚さ 1.2 mm のソーダライムガラス基板上に、次のようにして、 $\text{Co-MgF}_2$  複合膜を形成した。スパッタに際しては、直径約 15 cm の金属  $\text{Co}$  ターゲットの上に 1 cm 角の  $\text{MgF}_2$  セラミックスチップを、 $\text{Co}$  と  $\text{MgF}_2$  の面積比で 70 : 30 になるように  $\text{MgF}_2$  セラミックスチップの量を調節した。

その他のスパッタ条件は実施例1とほぼ同じ条件で製膜を行った。このようにして形成した $\text{Co-MgF}_2$ 複合膜内部の構造は、実施例1で得られた膜の構造によく似ており、 $\text{Co}$ 結晶粒子の柱状相のまわりをアモルファスの $\text{MgF}_2$ マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合には $\text{Co}$ 結晶の平均粒径が約12nmであった。

上記の方法で形成した膜厚約120nmの試料を0.1mol/Lの硝酸水溶液に5分間浸漬して $\text{Co}$ 粒子を溶解除去した。実施例1と同様に、 $\text{Co}$ 柱状相がほぼ溶出し粒界の $\text{MgF}_2$ マトリックス相が残留した。平均孔径は約12nmであった。この光学薄膜の耐久性を、実施例1と同様のテーパー耐摩耗性試験により調べたところ、試験後に透過率等に変化は見られなかった。

(実施例8)

厚さ1.0mmの耐熱ガラス(コーニング#7059)基板上に $\text{Fe-Si-O}$ の三成分からなるアモルファス前駆体膜をスパッタ法で形成した。スパッタには、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粉末と $\text{SiO}_2$ 粉末をそれぞれ体積比で70%および30%の割合で混合し焼結したもの(すなわち、 $v_p/(v_p+v_m)=7/10$ )をターゲットに用いた。真空槽を $5 \times 10^{-4}$ Paまで排気したのちにアルゴンガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2PaとなるようにArガスの流量を調節し、 $4.4\text{W}/\text{cm}^2$ の高周波を入力してプラズマを発生させた。このときの成膜速度は約0.2nm/secであった。

成膜したアモルファス前駆体膜の断面構造をSEMで観察したところ、ガラス基板上に厚さ約120nmのアモルファス膜が形成されていた。アモルファス膜中にはクラックやポアなどの欠陥が見られず、非常に緻密な膜が形成されていた。引き続き、このアモルファス膜を空气中600℃で2時間、加熱処理した。加熱処理後の膜をTEMで観察したところ、一次元的に伸びた針状のヘマトイト( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )結晶とそのまわりを取り囲むシリカ( $\text{SiO}_2$ )が共晶組織を形成していた。ヘマトイト結晶は膜表面から基板との界面に向かって膜表面に垂直に伸びており、その直径は約4nmであった。

最後に、上記の方法で熱処理した膜を基板ごと約6mol/Lの塩酸水溶液に室温で48時間浸漬し、ヘマトイトのみ取り除いた。膜断面の微細組織をT

EM観察したところ、酸処理前のヘマトイトとほぼ同じ4 nmの直径の貫通気孔が、残存する $\text{SiO}_2$ 膜中に存在した。この光学薄膜の耐久性を、実施例1と同様のテーパー耐摩耗性試験により調べたところ、試験後に透過率等に変化は見られなかった。

(実施例9)

厚さ1.2 mmのソーダライムガラス基板上に、次のようにして基板側から、 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ （緻密質）/ $\text{SiO}_2$ （一次元貫通気孔を有する膜）、の3層多層膜を形成した。すなわち、真空槽を $5 \times 10^{-4}$  Paまで排気した後に酸素ガスを0.4 Paになるように流量調整して導入し、直径約15 cmのSnターゲットに330 WのDCスパッタ電力を投入して、14 nmの $\text{SnO}_2$ 膜を形成した。次に、基板を直径約15 cmのシリコンターゲット上に移動し、40 kHzの正電位パルスを重畳した330 WのDCスパッタ電力を、このシリコンターゲットに投入して、113 nmの $\text{SiO}_2$ （緻密質）膜を形成した。この後、実施例2に倣って成膜して、一次元貫通気孔を持つ $\text{SiO}_2$ 膜を123 nm形成した。

また、膜形成面とは反対側のガラス面をサンドペーパーを用いて非平滑面とし、さらに、黒色ペイントを塗布した後、膜形成面の反射スペクトル（以下、膜形成面反射スペクトルという）を測定した。反射率が1%以下となる波長領域は390~720 nmとなり、反射防止波長領域の極めて広い光学多層膜であった。

(実施例10)

厚さ1.2 mmのソーダライムガラス基板上に、次のようにして基板側から、 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ （一次元貫通気孔を有する膜）、の2層多層膜を形成した。すなわち、真空槽を $5 \times 10^{-4}$  Paまで排気した後に酸素ガスを0.4 Paになるように流量調整して導入し、直径約15 cmのSnターゲットに330 WのDCスパッタ電力を投入して、7.5 nmの $\text{SnO}_2$ 膜を形成した。次に、実施例1に倣って成膜して、一次元貫通気孔を持つ $\text{TiO}_2$ 膜を109 nm形成した。

膜形成面反射スペクトルを測定したところ、反射率が1%以下となる波長領

域は410～700nmとなり、反射防止波長領域の極めて広い光学多層膜であった。

#### (実施例11)

膜厚を140nmに変更した以外は実施例1と同様にしてCo-TiO<sub>2</sub>複合膜を成膜し、エッチングを行った。得られた膜の平均孔径は約8nmであった。

得られたTiO<sub>2</sub>膜付きガラス基板を電気炉中に入れ、空气中600℃で2時間加熱した結果、膜厚は約15%程減少し(すなわち膜厚は約120nm)、X線回折装置で解析したところアナターゼとルチルの2種類の結晶を含むことがわかった。屈折率は1.3であり、膜面の最低反射率は0.28%であった。

加熱後のTiO<sub>2</sub>膜付きガラス基板の膜表面にオレイン酸を塗布して水の接触角を測定したところ約85°であった。次いで、該TiO<sub>2</sub>膜付きガラス基板の膜に、ブラックライトを用いて350nmの光(紫外線)を4mW/cm<sup>2</sup>の強度で照射したところ、240時間後に水の接触角が15°まで低下し、オレイン酸が分解されて、親水性が回復することがわかった。

#### (実施例12)

ソーダライムガラス基板上に、ゾルゲル法により膜厚120nmのアナターゼを結晶相として含むTiO<sub>2</sub>膜を形成した。次いで、膜厚を100nmに変更した以外は実施例2と同様にしてSiO<sub>2</sub>膜を形成した。なお、基板周辺部にはマスクを施してTiO<sub>2</sub>膜もSiO<sub>2</sub>膜も形成しなかった。

膜形成面反射スペクトルを測定したところ、反射率が1%以下となる波長領域は410～700nmとなり、反射防止波長領域の極めて広い光学多層膜であった。

得られた膜の表面に直径約1mmの純水の水滴を滴下して接触角を測定したところ約5°であった。また、得られたSiO<sub>2</sub>膜付きガラス基板を冷蔵庫に入れ1時間保持し5℃程度に冷やした後に、取り出して呼気を吹きかけたところ、膜のある部分には曇が生じないのに対して、膜のないガラス表面には微小な水滴が付着して曇が生じ不透明になった。

さらに、得られた膜付きガラス基板を室内で3ヶ月間放置して再び水の接触角を調べたところ約 $20^\circ$ となり、親水性が低下していた。親水性が低下した膜付きガラス基板の膜に、ブラックライトを用いて $350\text{ nm}$ の光（紫外線）を $4\text{ mW}/\text{cm}^2$ の強度で照射したところ、 $120$ 時間後に水の接触角が $7^\circ$ まで低下し、親水性が回復することがわかった。

#### （実施例 13）

$2\text{ mm}$ 厚の自動車フロントガラス用のソーダライムガラス基板に次のようにして $\text{SiO}_2$ 膜（一次元貫通気孔を有する膜）を成膜した。すなわち、真空槽を $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで排気した後 $\text{Ar}$ ガスを $1\text{ Pa}$ になるように流量調整して導入し、長さ $2.5\text{ m}$ の $\text{Co-SiO}_2$ ターゲットに $40\text{ kW}$ のスパッタ電力を投入して、膜厚 $134.5\text{ nm}$ の $\text{Co-SiO}_2$ 膜を形成した。得られた膜を $0.1\text{ mol}/\text{L}$ の硝酸水溶液に5分間浸漬して $\text{Co}$ 粒子を溶解除去したところ、 $\text{Co}$ 粒子がほぼ溶出し透明な $\text{SiO}_2$ 膜が残留した。

このようにして得られ $\text{SiO}_2$ 膜付きガラス基板と、同形状の膜のないガラス基板（ $2\text{ mm}$ 厚）とを、中間膜（ポリビニルブチラル）を介して $\text{SiO}_2$ 膜が形成されていない面が中間膜と接するように接合し自動車フロント用合わせガラスを作製した。

得られた自動車フロント用合わせガラスの $\text{SiO}_2$ 膜がない面をサンドブラストで粗面とし、さらに、黒色ペイントを塗布して、 $\text{SiO}_2$ 膜形成面の膜面反射を測定した。波長 $550\text{ nm}$ の光をガラス面に対して $60^\circ$ の角度で入射させた場合の反射率は約 $8.2\%$ であり、膜がない場合の値（約 $15\%$ ）に比べて $45\%$ の反射率低減効果があった。

#### （実施例 14）

膜の基板への密着性を評価するために上記実施例1～13の試料を用いて、基盤目テープ法（JIS K5400）に準ずる方法により、セロハン粘着テープで引き剥がし試験を行った。その結果、全ての試料で実用上問題になるような剥離は観察されなかった。

#### （比較例 1）

厚さ $1.2\text{ mm}$ のシリカガラス基板上に、プロパノール溶媒にチタニウムイ

ソプロポキシドを $0.5\text{ mol/L}$ の濃度で溶解させた液を塗布し、約 $450^\circ\text{C}$ に加熱し、膜厚 $120\text{ nm}$ の多孔質 $\text{TiO}_2$ 膜を形成した。実施例1と同様のテーパ耐摩耗性試験により耐久性を調べたところ、 $100$ 回転では膜が一部剥離し、透明性が損なわれた。

(比較例2)

厚さ $1.0\text{ mm}$ の耐熱ガラス(コーニング#7059)基板上に $\text{Fe-Si-O}$ の三成分からなるアモルファス前駆体膜をスパッタ法で形成した。スパッタには、 $\text{FeO}$ 粉末と $\text{SiO}_2$ 粉末をそれぞれ体積比で $70\%$ および $30\%$ の割合で混合し焼結したものをターゲットに用いた。真空槽を $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで排気したのちにアルゴンガスを導入し、真空槽内部のガス圧が $2\text{ Pa}$ となるように $\text{Ar}$ ガスの流量を調節し、 $4.4\text{ W/cm}^2$ の高周波を入力してプラズマを発生させた。このときの成膜速度は約 $0.2\text{ nm/sec}$ であった。

成膜したアモルファス前駆体膜の断面構造をSEMで観察したところ、ガラス基板上に厚さ約 $120\text{ nm}$ のアモルファス膜が形成されていた。アモルファス膜中にはクラックやポアなどの欠陥が見られず、非常に緻密な膜が形成されていた。引き続き、このアモルファス膜を空気中 $600^\circ\text{C}$ で2時間、加熱処理した。加熱処理後の膜をTEMで観察したところ、直径数ナノメートルの顆粒状ヘマタイト( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )結晶がシリカ( $\text{SiO}_2$ )マトリックス中に分散した組織が得られ、一次元的な共晶組織は得られなかった。



表 1

実施例	基体の屈折率	マトリックス相の屈折率	光学薄膜の屈折率	d / r	気孔率 (%)	基体反射率 (%)	膜面反射率 (%)	反射低減効果 (%)
1	1.52	2.5	1.30	0.14	73	4.2	0.28	93
2	1.52	1.4	1.20	0.18	65	4.2	0.07	98
3	1.65	2.5	1.30	0.15	74	6.7	0.01	100
4	1.60	2.5	1.30	0.20	58	5.5	0.07	99
5	1.52	2.2	1.30	0.16	70	4.2	0.28	93
6	1.52	2.1	1.34	0.22	65	4.2	0.69	84
7	1.52	1.38	1.12	0.21	68	4.2	0.92	78
8	1.52	1.4	1.12	0.15	75	4.2	0.92	78
9	1.52	1.4	1.20	0.18	68	4.2	—	—
10	1.52	2.5	1.30	0.14	74	4.2	—	—
11	1.52	2.5	1.30	0.14	73	4.2	0.28	93
12	1.52	1.4	1.20	0.18	65	4.2	—	—
13	1.52	1.4	1.20	0.18	65	4.2	—	—

## 産業上の利用可能性

本発明の光学薄膜は、膜の一方の表面から他方の表面まで連続する壁で取り囲まれた一次的に貫通する多数の気孔を有しており、低い屈折率を有し、膜の強度が高く、基体との密着性にも優れている。

本発明によれば、多種類の基体に適用可能な、様々な組成の光学薄膜と該光学薄膜付き基体を提供できる。

また、本発明の光学薄膜中に含まれる気孔の直径は1～500nm程度ではば揃っており、数十μm程度の巨大な孔は存在しない。したがって、空気中に浮遊するタバコのヤニや各種粉塵などの微粒子がはまりこむことがなく、簡単な洗浄でこれらを取り除くことができる。

## 請求の範囲

1. 一次的に成長した多数の柱状相とそれを取り囲むマトリックス相とからなる複合膜中から該柱状相が除去されて、膜の一方の表面から他方の表面まで連続する前記マトリックス相からなる壁で取り囲まれた一次的に貫通する多数の気孔が形成された光学薄膜を基体上に有する反射防止物品であって、該光学薄膜の屈折率は、前記基体の屈折率よりも小さく、かつ前記マトリックス相の屈折率と1との間の屈折率であることを特徴とする反射防止物品。

2. 前記光学薄膜が、酸化ケイ素または酸化チタンからなる請求項1に記載の反射防止物品。

3. 前記光学薄膜が、アナターゼ結晶相および／またはルチル結晶相を含む酸化チタンからなる請求項1に記載の反射防止物品。

4. 最外層に酸化ケイ素からなる前記光学薄膜が設けられ、該光学薄膜の直下にアナターゼ結晶相および／またはルチル結晶相を含む酸化チタン層が設けられた請求項1に記載の反射防止物品。

5. 記光学薄膜の膜厚が60～200nmである請求項1に記載の反射防止物品。

6. 前記気孔の平均孔径( $r$ )と前記壁の平均厚さ( $d$ )との比( $d/r$ )が0.1～0.3である請求項1に記載の反射防止物品。

7. 柱状相を形成する材料とマトリックス相を形成する材料とからなるターゲットをスパッタして、一次的に成長した多数の柱状相とそれを取り囲むマトリックス相とからなる複合膜を基体上に形成した後に、該柱状相を除去し、膜の一方の表面から他方の表面まで連続する前記マトリックス相からなる壁で取り囲まれた一次的に貫通する多数の気孔を有する光学薄膜を形成する反射防止物品の製造方法であって、該光学薄膜の屈折率を、前記基体の屈折率よりも小さく、かつ該光学薄膜を構成する材料の屈折率と1との間の屈折率とすることを特徴とする反射防止物品の製造方法。

8. 前記ターゲットとして、柱状相を形成する材料のターゲット表面上の面積のターゲット表面上の全面積に対する割合が0.55～0.75であるター

ゲットを用いる請求項 7 に記載の反射防止物品の製造方法。

9. 前記ターゲットとして、マトリックス相を形成する材料が  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  または  $\text{MgF}_2$  であるターゲットを用いる請求項 7 に記載の反射防止物品の製造方法。

10. 前記ターゲットとして、柱状相を形成する材料が  $\text{Co}$  または  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であるターゲットを用いる請求項 7 に記載の反射防止物品の製造方法。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> G02B1/10, G09F9/00, B60J1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> G02B1/10, G09F9/00, B60J1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 3-115139, A (Hitachi, Ltd.), 16 May, 1991 (16.05.91), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 5-10
A	JP, 11-295503, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 October, 1999 (29.10.99), Full text; all drawings (Family: none)	3
A	JP, 11-311702, A (Hoya Corporation), 09 November, 1999 (09.11.99), Full text; all drawings (Family: none)	4
A	JP, 11-310755, A (Seiko Epson Corporation), 09 November, 1999 (09.11.99), Full text (Family: none)	4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 June, 2001 (19.06.01)

Date of mailing of the international search report  
26 June, 2001 (26.06.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02B1/10, G09F9/00, B60J1/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02B1/10, G09F9/00, B60J1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 3-115139, A (株式会社日立製作所) 16. 5月. 1991 (16. 05. 91) 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2, 5-10
A	J P, 11-295503, A (富士写真フイルム株式会社) 29. 10月. 1999 (29. 10. 99) 全文、全図 (ファミリーなし)	3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 06. 01

国際調査報告の発送日

26.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横井 康真

2V 9611

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 11-311702, A (ホーヤ株式会社) 9. 11月. 1999 (09. 11. 99) 全文、全図 (ファミリーなし)	4
A	J P, 11-310755, A (セイコーエプソン株式会社) 9. 11月. 1999 (09. 11. 99) 全文 (ファミリーなし)	4